

Rec'd PCT 04 JAN 2005
PCI/KR 03/00023

REC'D 24 JAN 2003

R0/KR 09.01.2003

WIPO PCT

REC'D 24 JAN 2003

WIPO PCT

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0044946
Application Number PATENT-2002-0044946

출원 년 월 일 : 2002년 07월 30일
Date of Application JUL 30, 2002

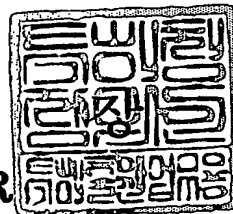
출원인 : 에스케이케미칼주식회사
Applicant(s) SK CHEMICALS. CO., LTD.



2003 년 01 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY
DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.07.30
【발명의 명칭】	트리멜리트산의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for preparing trimellitic acid
【출원인】	
【명칭】	에스케이케미칼주식회사
【출원인코드】	1-1998-002067-1
【대리인】	
【성명】	이철
【대리인코드】	9-1998-000351-1
【포괄위임등록번호】	1999-004613-2
【대리인】	
【성명】	이인실
【대리인코드】	9-1998-000349-5
【포괄위임등록번호】	1999-004618-9
【대리인】	
【성명】	염승운
【대리인코드】	9-1998-000397-9
【포괄위임등록번호】	1999-004615-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	노항덕
【성명의 영문표기】	ROH, Hang Duk
【주민등록번호】	570210-1009924
【우편번호】	425-170
【주소】	경기도 안산시 사동 1514번지 상록마을 106동 204호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종인
【성명의 영문표기】	LEE, Jong In
【주민등록번호】	631116-1051112
【우편번호】	463-802

【주소】	경기도 성남시 분당구 구미동 222 건영아파트 1001동 802호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	심현섭
【성명의 영문표기】	SHIM,Hyun Sup
【주민등록번호】	670130-1019118
【우편번호】	137-040
【주소】	서울특별시 서초구 반포동 삼호가든아파트 501동 203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김병희
【성명의 영문표기】	KIM,Byung Hui
【주민등록번호】	520523-1163014
【우편번호】	440-200
【주소】	경기도 수원시 장안구 조원동 855 주공아파트 101동 201호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조준상
【성명의 영문표기】	CHO,Jun Sang
【주민등록번호】	591224-1162716
【우편번호】	440-301
【주소】	경기도 수원시 장안구 정자1동 연꽃마을 벽산아파트 425동 2002호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이윤서
【성명의 영문표기】	LEE,Yoon Seo
【주민등록번호】	651003-1018114
【우편번호】	440-330
【주소】	경기도 수원시 장안구 천천동 영풍아파트 723동 202호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이철 (인) 대리인

이인실 (인) 대리인

염승윤 (인)

【수수료】

【기본출원료】

16 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

6 항 301,000 원

【합계】

330,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 코발트, 망간, 지르코늄, 브롬을 포함하는 산화촉매 존재하에서, 초산용매 중에서 분자상 산소를 함유하는 기체로 슈도쿠멘을 액상 산화시켜 트리멜리트산을 제조하는 방법에 있어서, 상기 슈도쿠멘을 코발트화합물, 망간화합물, 지르코늄화합물, 및 브롬화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 세 가지 성분을 포함하는 초기 산화촉매 존재하, 120 내지 200℃의 반응온도에서 5 내지 20분 동안 제1반응시킨 다음, 상기 코발트화합물, 망간화합물, 지르코늄화합물, 및 브롬화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 두 가지 성분을 포함하는 촉매를 첨가하면서 160 내지 220℃의 반응온도에서 30 내지 60분 동안 제2반응시킨 후, 상기 촉매 투입을 중지하고, 180 내지 230℃의 반응온도에서 5 내지 20분 동안 유지하여 반응을 완료시키며, 상기 반응 전체에 걸쳐서 압력을 100 내지 450psig으로 유지시키는 비연속식 트리멜리트산의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따르면 슈도쿠멘의 완전 산화를 통해 이산화탄소와 물이 제조되는 반응이나 고비점의 부반응물을 생성하는 반응을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 고순도로 트리멜리트산을 얻을 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

슈도쿠멘, 산화촉매, 초산용매, 분자상 산소, 트리멜리트산

【명세서】

【발명의 명칭】

트리멜리트산의 제조방법{Method for preparing trimellitic acid}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예에 따라 슈도쿠멘으로부터 트리멜리트산을 제조하는데 사용된 반응 시스템의 개략도이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <2> 본 발명은 분자상 산소를 함유하는 기체로 슈도쿠멘(Pseudocumene, 1,2,4-trimethylbenzene)을 산화시켜 트리멜리트산을 제조하는 방법에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로는 코발트, 망간, 지르코늄, 브롬을 포함하는 산화촉매 존재하, 초산용매 중에서 분자상 산소를 함유하는 기체로 슈도쿠멘을 액상 산화시켜 트리멜리트산을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <3> 트리멜리트산은 합성수지의 중간체로서, 트리멜리트산을 탈수반응하여 얻어지는 트리멜리트산 무수물(TMA, Trimellitic Anhydride)은 열안정성 가소제, 에폭시 수지 경화제, 또는 내열성 향상을 위한 각종 첨가제 등의 다양한 용도로 사용되고 있는 화합물이다.
- <4> 슈도쿠멘을 출발물질로 하여 트리멜리트산 무수물을 최종 생산물로 제조하는 공정은 슈도쿠멘의 산화반응을 통한 트리멜리트산의 제조, 트리멜리트산의 탈수반응을 통한

트리멜리트산 무수물의 제조 및 이의 정제반응, 그리고 회수한 용매의 재사용을 위한 증류 반응 등 여러 반응 공정으로 구성되나, 이 중 최종 생산물인 트리멜리트산 무수물의 순도에 가장 큰 영향을 미치는 공정은 슈도쿠멘을 산화하여 트리멜리트산을 제조하는 공정으로, 그 이유는 트리멜리트산의 탈수반응이나 이의 정제반응을 통하여 얻어진 트리멜리트산 무수물 중의 주요 불순물이 슈도쿠멘의 산화반응을 통하여 만들어진 트리멜리트산 중에 포함된 유기불순물들과 이의 유도체들이고, 또한, 저순도의 트리멜리트산을 이용하여 트리멜리트산 무수물을 제조하는 경우에는 고순도의 트리멜리트산 무수물을 높은 수율로 얻기가 불가능하기 때문이다.

<5> 상기 트리멜리트산을 제조하는 방법은 초산용매 중에서 하나 이상의 중금속 화합물과 브롬 화합물로 구성된 촉매 존재하에 분자상 산소를 함유하는 기체로 슈도쿠멘을 산화시켜 트리멜리트산을 제조하는 것이 대부분이다. 예를 들면, 미국특허 제4,537,978호, 미국특허 제4,587,350호, 미국특허 제4,755,622호, 및 미국특허 제4,764,639호에서는 슈도쿠멘을 비연속식 2단계 반응으로 산화시켜 트리멜리트산을 제조하는 방법을 개시하고 있는데, 온도 조건이나 슈도쿠멘 및 각 촉매의 조성 범위에 다소 차이는 있으나 비교적 저온인 1차 반응은 코발트, 망간, 지르코늄, 브롬의 네 성분으로 구성된 산화촉매하에서 진행되고, 비교적 고온인 2차 반응은 브롬 촉매를 첨가 투입하는 것을 주요 내용으로 하는 대체로 같은 범주의 제조 방법이라 할 수 있다. 그러나 상기 특허들은 비교적 고온인 2차 반응에서 브롬 촉매만을 첨가시킴으로써 트리멜리트산의 순도가 충분히 높지 않은 단점이 있다.

<6> 한편, 미국특허 제4,845,275호, 미국특허 제4,895,978호, 미국특허 제4,992,579호, 및 미국특허 제5,250,724호에서는 코발트, 망간, 지르코늄, 브롬 외에 납이나, 세륨 등

의 또 다른 금속 촉매 성분을 첨가하여, 고비점 불순물의 생성을 억제하고, 슈도쿠멘을 완전 산화시켜 이산화탄소 등으로 기화되는 반응을 억제하고 있으나, 상기 특허들에 따르면 반응 생성물인 트리멜리트산의 순도 향상이 충분하지 않을 뿐만 아니라 제조물이 환경이나 인체에 미치는 영향이 점점 더 중요해지고 있는 현재 상황에서, 인체에 극히 해로운 납 성분이나 세륨을 추가 촉매로 사용한다는 측면은 실험실에서는 시도해 볼 가치가 있겠으나, 상업적인 적용이 어려운 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 이에 본 발명에서는 전술한 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 반응온도와 시간, 및 촉매의 추가투입이 다른 3단계로 구성된 반응단계를 설정하여 초기 산화촉매하에서 제1반응시킨 다음, 촉매를 첨가하여 제2반응시킨 후, 상기 촉매 투입을 중지하고 반응온도 및 압력을 이전의 단계들 보다 상승시켜 반응을 완결하는 것을 통하여 고수율로 트리멜리트산을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었고, 이를 기초로 하여 본 발명을 완성하였다.

<8> 따라서 본 발명의 목적은 열안정성 가소제, 에폭시 수지 경화제, 또는 내열성 향상을 위한 각종 첨가제 등의 다양한 용도로 사용되는 트리멜리트산 무수물의 제조공정에 있어서 그 순도 및 수율에 가장 큰 영향을 미치는 슈도쿠멘을 산화시켜 고수율로 트리멜리트산을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

<9> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 트리멜리트산 제조방법은 코발트, 망간, 지르코늄, 브롬을 포함하는 산화촉매 존재하에서, 초산용매 중에서 분자상 산소를 함유하는 기체로 슈도쿠멘을 액상 산화시켜 트리멜리트산을 제조하는 방법에 있어서, 상기 슈도쿠멘을 코발트화합물, 망간화합물, 지르코늄화합물, 및 브롬화합물로 이루어진 군으

로부터 선택된 적어도 세 가지 성분을 포함하는 초기 산화촉매 존재하, 120 내지 200℃의 반응온도에서 5 내지 20분 동안 제1반응시킨 다음, 상기 코발트화합물, 망간화합물, 지르코늄화합물, 및 브롬화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 두 가지 성분을 포함하는 촉매를 첨가하면서 160 내지 220℃의 반응온도에서 30 내지 60분 동안 제2반응시킨 후, 상기 촉매 투입을 중지하고, 180 내지 230℃의 반응온도에서 5 내지 20분 동안 유지하여 반응을 완료시키며, 상기 반응 전체에 걸쳐서 압력을 100 내지 450psig으로 유지시키는 것으로 이루어진다.

【발명의 구성 및 작용】

- <10> 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- <11> 전술한 바와 같이, 본 발명은 코발트, 망간, 지르코늄, 브롬을 포함하는 산화촉매 존재하, 초산용매 중에서 분자상 산소를 함유하는 기체로 슈도쿠멘을 액상 산화시켜 트리멜리트산을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <12> 본 발명에 따른 코발트, 망간, 지르코늄, 브롬을 포함하는 산화촉매 존재하, 초산용매 중에서 분자상 산소를 함유하는 기체로 슈도쿠멘을 액상 산화시켜 트리멜리트산을 비연속식으로 제조하는 방법은 크게 세 단계로 구성되는데, 슈도쿠멘을 코발트화합물, 망간화합물, 지르코늄화합물, 및 브롬화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 세 가지 성분을 포함하는 초기 산화촉매 존재하, 120 내지 200℃의 반응온도에서 5 내지 20분 동안 제1반응시키는 단계, 상기 코발트화합물, 망간화합물, 지르코늄화합물, 및 브롬화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 두 가지 성분을 포함하는 촉매를 첨가하면서 160 내지 220℃의 반응온도에서 30 내지 60분 동안 제2반응시키는 단계, 상기 촉매 투입을 중지하고, 180 내지 230℃의 반응온도에서 5 내지 20분 동안 유지하여 반응을 완

료시키는 단계로 이루어지며, 상기 반응 전체에 걸쳐서 압력은 100 내지 450psig으로 유지된다.

<13> 본 발명에서 사용되는 산화촉매는 코발트, 망간, 지르코늄, 브롬을 포함하고, 이들 촉매구성성분은 다음과 같은 화합물의 형태로 가한다.

<14> 코발트화합물, 망간화합물 및 지르코늄화합물은 초산에 용해될 수 있는 것이면 제한되지 않고, 초산염, 프로피온산염, 나프텐산염, 옥텐산염 등의 유기산염, 수산화물, 염화물이나 브롬화물 등의 할로겐화물, 붕산염, 질산염, 탄산염 등의 무기산염 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 초산염, 인산염, 수산화물, 브롬화물이고, 더욱 바람직하게는 초산염이다.

<15> 브롬화합물로서는 브롬, 브롬화수소, 암모늄브로마이드, 브롬화나트륨, 브롬화리튬, 브롬화칼륨 등의 알칼리금속 브롬화물, 브롬화코발트, 브롬화망간 등의 무기브롬화물, 및 사브롬화에탄, 아세틸브로마이드, 벤질브로마이드 등의 유기브롬화합물이 사용가능하다. 바람직하게는 브롬화나트륨, 브롬화수소, 브롬화코발트, 브롬화망간, 브롬화암모늄이고, 더욱 바람직하게는 브롬화나트륨이다.

<16> 코발트화합물의 사용량은 슈도쿠멘에 대하여 코발트 금속 기준으로 초기 촉매 중 0.1 내지 0.4 중량%이고, 첨가되는 촉매 중 0 내지 0.2중량%이다.

<17> 망간화합물의 사용량은 슈도쿠멘에 대하여 망간 금속 기준으로 초기 촉매 중 0.01 내지 0.1중량%이고, 첨가되는 촉매 중 0.01 내지 0.3중량%이다.

<18> 지르코늄화합물의 사용량은 슈도쿠멘에 대하여 지르코늄 금속 기준으로 초기 촉매 중 0 내지 0.01중량%이고, 첨가되는 촉매 중 0 내지 0.01중량%이다.

- <19> 브롬화합물의 사용량은 슈도쿠멘에 대하여 브롬 원자 기준으로 초기 촉매 중 0.01 내지 0.1중량%이고, 첨가되는 촉매 중 0.05 내지 0.5중량%이다.
- <20> 상기에 명시된 각 촉매 성분의 농도 범위보다 낮은 농도로 촉매를 사용하게 되면 반응 속도가 떨어져서 고순도의 트리멜리트산을 생성물로 얻을 수 없고, 촉매의 양이 필요 이상으로 많아지면 원하지 않는 부반응 속도가 빨라져서 불순물의 생성이 가속화 될 수 있고, 초산이나 슈도쿠멘의 완전 산화로 인한 손실이 커지게 된다.
- <21> 한편, 슈도쿠멘의 산화반응 촉매 중 코발트, 망간, 지르코늄 등은 최종 생성물인 트리멜리트산과 착염을 형성하여 활성을 잃게 되므로 반응 후 회수하여 재사용하기가 용이하지 않다. 브롬 또한 트리멜리트산의 수소 원자를 치환하여 브롬화 트리멜리트산을 형성할 수 있다. 따라서 제조 원가 중의 촉매 비용을 줄이기 위해서는 가능한 적은 양의 촉매 성분을 사용하는 것이 바람직하다.
- <22> 반응온도는 제1단계에서는 120 내지 200℃, 제2단계에서는 160 내지 220℃, 및 제3단계에서는 180 내지 230℃로 설정하여 반응이 수행되고, 상기 각 단계의 명시된 온도 범위 미만이면 반응이 일어나는 속도가 현저하게 저하되어 반응을 완결시키기가 매우 어렵게 되고, 명시된 온도 범위를 초과하면 초산이나 슈도쿠멘의 완전 산화 반응으로 인한 손실을 초래하여 수율이 낮아지게 된다.
- <23> 반응압력은 반응온도에 있어서 초산용매가 액상으로 유지될 수 있도록 100 내지 450psig가 바람직하다.
- <24> 한편, 반응계의 산소 분압에 대해서는 반응기로부터의 방출 기체 중 산소 농도를 2 내지 8부피%로 유지하도록 반응기로 들어가는 분자상 산소 함유 기체의 양을 조절하기

위해 각 단계의 반응 시간을 상기 명시된 바와 같이 유지하여야 한다. 방출 기체 중의 산소 농도가 너무 낮거나 높으면 반응의 진행이 원활하지 않게 되며, 이로 인하여 불순물의 농도가 높아져 수율이 떨어지게 된다. 특히 방출 기체 중의 산소 농도를 8부피%를 초과하지 않도록 유지하는 것은 용매인 초산의 폭발을 방지하기 위하여 필수적이다.

<25> 본 발명에서 사용되는 초산용매는 슈도쿠멘에 대하여 1:2 내지 12의 몰비이고, 바람직하게는 1:4 내지 10의 몰비이다.

<26> 본 발명의 방법에 있어서, 반응 용기의 국지적인 차이로 인하여 반응 초기에 생성된 트리멜리트산의 일부가 촉매의 활성을 떨어뜨리므로 2단계 반응 중에 추가 촉매를 투입하지 않으면 반응을 완결시킬 수 없게 되고 따라서 고순도의 트리멜리트산을 생성물로 얻을 수 없다. 유사한 이유로 추가 촉매는 브롬이나 망간 등의 단독 투입이 아닌 각 촉매 성분의 혼합 투입이 바람직하다.

<27> 또한, 3단계 반응 시에는 압력과 온도를 높이고 추가 촉매의 투입을 중지하여, 완전 산화 반응으로 인한 용매나 슈도쿠멘의 손실을 줄이면서 반응을 완결시키는 것이 바람직하다.

<28> 전술한 바와 같이, 반응 생성물인 트리멜리트산이 촉매와 착염을 형성하여 촉매의 활성을 저하시키므로 한번 사용된 촉매를 재사용하기가 어려운 슈도쿠멘으로부터 트리멜리트산을 제조하는 방법에 있어서, 3단계로 이루어진 본 발명의 방법에 따라 소량의 촉매를 사용하여 고순도의 트리멜리트산을 얻을 수 있었고, 또한 생성된 트리멜리트산의 순도가 96중량% 이상일 경우 주요 불순물은 반응 중간체인 디메틸벤젠카르복실산이나 메틸프탈산이 아니라, 세 개의 프탈산 이성질체들로, 반응물인 슈도쿠멘의 불순물 조성을 고려할 때, 이는 슈도쿠멘에 존재하는 세 개의 메틸기 중 하나가 반응 중에 떨어져 나가

자일렌 이성질체들 중의 하나로 변형된 후 산화하여 형성된 불순물로, 슈도쿠멘의 디메틸화 반응을 크게 억제하면서 트리멜리트산으로의 산화 반응을 완결시킴으로써 생성된 트리멜리트산의 순도를 크게 향상시킬 수 있었다.

<29> 이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

<30> 비교예 1

<31> 도 1에 나타낸 것과 같은 반응 시스템을 사용하여 슈도쿠멘을 산화시켜 트리멜리트산을 얻었다.

<32> 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 일정 비율대로 반응물인 슈도쿠멘 및 각 촉매 성분들을 초산에 용해시켜 산화 반응기에 투입하였다. 비활성 가스인 질소 가스를 사용하여 산화반응기 중의 공기를 제거한 후, 반응기 온도를 140℃ 까지 승온시키고, 압력은 250psig로 유지하며 압축공기를 서서히 주입하면서 1단계 산화 반응을 시작하여 약 10분간 진행하였다. 2단계 반응전에 온도를 205℃로 승온시키고 압력을 365psig까지 승압시킨 후, 첨가 촉매를 투입하면서 2단계 반응을 약 50분간 진행하여 산화반응을 완결시켰다. 이 때 주입된 압축공기의 총량은 투입된 슈도쿠멘을 트리멜리트산으로 산화하는데 필요한 이론적 공기량의 약 1.3배가 되도록 조절하였다. 상기 반응에 따라 얻어진 트리멜리트산의 순도를 하기 표 1에 나타내었다.

<33> 실시예 1-2 및 비교예 2-3

<34> 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 일정 비율대로 반응물인 슈도쿠멘 및 각각의 촉매 성분들을 초산에 용해시켜 상기 비교예 1에서와 같은 반응 시스템의 산화 반응기에 투입

하였다. 비활성 가스인 질소 가스를 사용하여 산화 반응기 중의 공기를 제거한 후, 반응기 온도를 140℃까지 승온시키고, 압력은 250psig로 유지하며 압축공기를 서서히 주입하면서 1단계 산화 반응을 시작하였다. 약 10분간 1단계 반응을 진행하여 반응기의 온도가 175 내지 180℃까지 승온되면 추가 촉매를 투입하면서 2단계 반응을 시작하였다. 2단계 반응시 온도를 190 내지 195℃로 유지하면서 약 40분간 진행하였다. 3단계 반응은 추가 촉매의 투입을 중단한 채, 압력을 365psig로 승압시키고 온도를 약 205℃까지 승온시키며 압축공기의 유량을 서서히 줄이면서 약 10분간 진행하고 반응을 완결시켰다. 이 때 주입된 압축공기의 총량은 투입된 슈도쿠멘을 트리멜리트산으로 산화하는데 필요한 이론적 공기량의 약 1.3배가 되도록 조절하였다. 상기 반응에 따라 얻어진 트리멜리트산의 순도를 하기 표 1에 나타내었다.

<35> 【표 1】

	단위	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2	비교예 3
슈도쿠멘	g	1000	1000	1400	1400	1400
코발트/슈도쿠멘	중량%	0.39	0.39	0.195	0.195	0.146
망간/슈도쿠멘(1)	중량%	0.064	0.064	0.032	0.032	0.024
망간/슈도쿠멘(2)	중량%	0.256	0.256	0.064	0.064	0.048
지르코늄/슈도쿠멘(1)	중량%	0.009	0.009	0.0045	0	0.0033
지르코늄/슈도쿠멘(2)	중량%	0.018	0.018	0.0045	0	0.0033
브롬/슈도쿠멘(1)	중량%	0.1	0.1	0.05	0.05	0.038
브롬/슈도쿠멘(2)	중량%	0.8	0.8	0.2	0.2	0.15
초산	g	5000	5000	3500	3500	3500
트리멜리트산(순도)	%	92.2	97.52	97.83	80.82	84.91

<36> 주) (1): 1단계 반응

<37> (2): 2단계 반응

<38> 상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이 2단계 반응으로 수행된 비교예 1은 촉매 조성을 동일하게 하여 수행된 본 발명에 따른 3단계 반응으로 수행한 실시예 1의 결과와

하였다. 비활성 가스인 질소 가스를 사용하여 산화 반응기 중의 공기를 제거한 후, 반응기 온도를 140℃까지 승온시키고, 압력은 250psig로 유지하며 압축공기를 서서히 주입하면서 1단계 산화 반응을 시작하였다. 약 10분간 1단계 반응을 진행하여 반응기의 온도가 175 내지 180℃까지 승온되면 추가 촉매를 투입하면서 2단계 반응을 시작하였다. 2단계 반응시 온도를 190 내지 195℃로 유지하면서 약 40분간 진행하였다. 3단계 반응은 추가 촉매의 투입을 중단한 채, 압력을 365psig로 승압시키고 온도를 약 205℃까지 승온시키며 압축공기의 유량을 서서히 줄이면서 약 10분간 진행하고 반응을 완결시켰다. 이 때 주입된 압축공기의 총량은 투입된 슈도쿠멘을 트리멜리트산으로 산화하는데 필요한 이론적 공기량의 약 1.3배가 되도록 조절하였다. 상기 반응에 따라 얻어진 트리멜리트산의 순도를 하기 표 1에 나타내었다.

<35> 【표 1】

	단위	비교예 1	실시에 1	실시에 2	비교예 2	비교예 3
슈도쿠멘	g	1000	1000	1400	1400	1400
코발트/슈도쿠멘	중량%	0.39	0.39	0.195	0.195	0.146
망간/슈도쿠멘(1)	중량%	0.064	0.064	0.032	0.032	0.024
망간/슈도쿠멘(2)	중량%	0.256	0.256	0.064	0.064	0.048
지르코늄/슈도쿠멘(1)	중량%	0.009	0.009	0.0045	0	0.0033
지르코늄/슈도쿠멘(2)	중량%	0.018	0.018	0.0045	0	0.0033
브롬/슈도쿠멘(1)	중량%	0.1	0.1	0.05	0.05	0.038
브롬/슈도쿠멘(2)	중량%	0.8	0.8	0.2	0.2	0.15
초산	g	5000	5000	3500	3500	3500
트리멜리트산(순도)	%	92.2	97.52	97.83	80.82	84.91

<36> 주) (1): 1단계 반응

<37> (2): 2단계 반응

<38> 상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이 2단계 반응으로 수행된 비교예 1은 촉매 조성을 동일하게 하여 수행된 본 발명에 따른 3단계 반응으로 수행한 실시예 1의 결과와

비교하여 트리멜리트산의 순도가 크게 떨어짐을 확인할 수 있었다. 따라서 기존의 특허에서 주장되었던 바와는 달리 2단계 반응만으로 반응을 완결하기는 용이하지 않을 뿐만 아니라 3단계 반응이 전체 반응에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 알 수 있었다. 한편, 실시예 2는 실시예 1에서 사용된 촉매의 양을 각각 슈도쿠멘에 대하여 반으로 줄여서 실험을 수행한 것으로 생성물인 트리멜리트산의 순도가 저하되지 않음을 확인할 수 있었다.

<39> 비교예 2에서는 초기 촉매와, 추가 촉매 성분 중에 지르코늄을 제외시키고 반응을 수행하였는데 트리멜리트산의 순도가 매우 크게 저하되었으므로 지르코늄이 반응에 반드시 필요한 촉매 성분이라는 것을 알 수 있었다. 또한, 비교예 3에서는 각 촉매 성분의 양을 실시예 2의 75중량%로 하여 실험을 수행하였는데 역시 트리멜리트산의 순도가 크게 저하되는 것으로, 촉매의 농도가 부족함을 알 수 있었다.

<40> 결과적으로, 97.82%의 순도로 트리멜리트산을 얻을 수 있는 실시예 2에 나타낸 촉매의 조성과 공정 조건이 슈도쿠멘의 트리멜리트산으로의 산화 반응에 가장 효율적이었다.

<41> 비교예 4-5

<42> 연속식 공정에 의한 슈도쿠멘의 산화반응을 통한 트리멜리트산의 제조를 도 1에 나타낸 것과 같은 반응 시스템을 사용하여 수행하였다.

<43> 하기 표 2에 실험 조건과 그 결과를 나타내었다. 코발트, 망간, 브롬 등 세 성분의 산화촉매 존재하에서 온도와 압력 범위가 상이한 2단계의 반응을 통하여 슈도쿠멘을 트

리멜리트산으로 산화시켰고, 여러 번의 실험 중, 가장 높은 순도의 트리멜리트산을 얻는 경우를 하기 표 2에 나타내었다.

<44> 【표 2】

	단위	비교예 4		비교예 5	
		1단계	2단계	1단계	2단계
슈도쿠멘	g	904.50		2713.5	
코발트/슈도쿠멘	중량%	0.86	0.21	0.86	0.21
망간/슈도쿠멘	중량%	0.44	0.11	0.44	0.11
브롬/슈도쿠멘	중량%	1.66	0.40	1.66	0.40
초산	g	17185.5		51556.5	
압력	psig	85	280	85	280
온도	℃	141	201	142	208
반응시간	분	60	60	60	90
트리멜리트산 (순도)	%		53.43		82.20

<45> 연속식 공정으로는 슈도쿠멘의 산화 반응을 효율적으로 완결하기가 쉽지 않다고 알려져 있으나, 연속식 공정의 여러 장점들을 고려할 때 여전히 시도해 볼 가치가 있다고 판단되어 연속식 공정으로의 실험을 수행하였으나, 상기 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이 슈도쿠멘의 산화 반응은 연속식 공정으로는 효율적으로 수행하기 어려움을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<46> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 3단계로 이루어진 트리멜리트산의 제조방법은 종래의 2단계 방법과 비교하여 슈도쿠멘의 디메틸화 반응을 크게 억제하면서 트리멜리트산으로의 산화 반응을 완결시킴으로써 생성된 트리멜리트산의 순도를 크게 향상시킬 수 있었다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

코발트, 망간, 지르코늄, 브롬을 포함하는 산화촉매 존재하에서, 초산용매 중에서 분자상 산소를 함유하는 기체로 슈도쿠멘을 액상 산화시켜 트리멜리트산을 제조하는 방법에 있어서, 상기 슈도쿠멘을 코발트화합물, 망간화합물, 지르코늄화합물, 및 브롬화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 세 가지 성분을 포함하는 초기 산화촉매 존재 하, 120 내지 200℃의 반응온도에서 5 내지 20분 동안 제1반응시킨 다음, 상기 코발트화합물, 망간화합물, 지르코늄화합물, 및 브롬화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 두 가지 성분을 포함하는 촉매를 첨가하면서 160 내지 220℃의 반응온도에서 30 내지 60분 동안 제2반응시킨 후, 상기 촉매 투입을 중지하고, 180 내지 230℃의 반응온도에서 5 내지 20분 동안 유지하여 반응을 완료시키며, 상기 반응 전체에 걸쳐서 압력을 100 내지 450psig으로 유지시키는 것을 특징으로 하는 비연속식 트리멜리트산의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 초기 산화촉매 중, 슈도쿠멘에 대해 코발트화합물의 총량은 코발트 금속 기준으로 0.1 내지 0.4중량%, 망간화합물의 총량은 망간 금속 기준으로 0.01 내지 0.1중량%, 지르코늄화합물의 총량은 지르코늄 금속 기준으로 0 내지 0.01중량%, 브롬화합물의 총량은 브롬 원자 기준으로 0.01 내지 0.1중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 첨가되는 촉매 중, 슈도쿠멘에 대해 코발트화합물의 총량은 코발트 금속 기준으로 0 내지 0.2중량%, 망간화합물의 총량은 망간 금속 기준으로 0.01 내지 0.3중량%, 지르코늄화합물의 총량은 지르코늄 금속 기준으로 0 내지 0.01중량%, 브롬화합물의 총량은 브롬 원자 기준으로 0.05 내지 0.5중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 반응시 방출되는 기체 중 산소 농도는 2 내지 8부피%로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

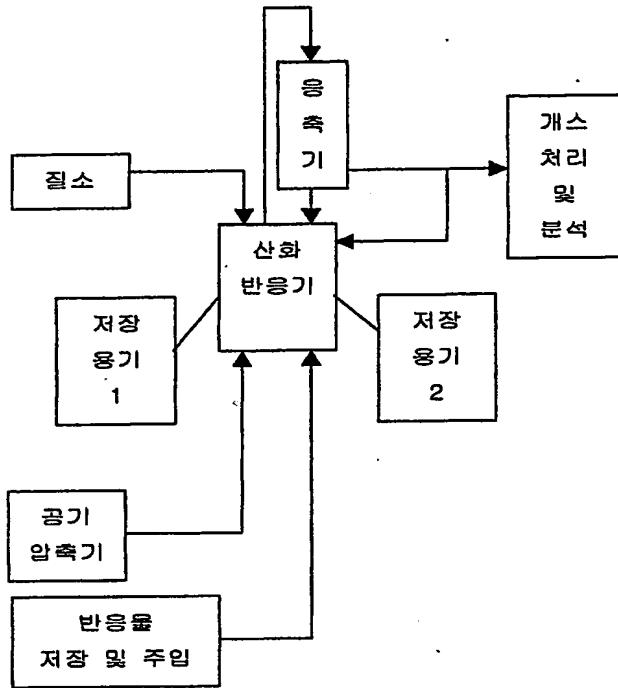
제1항에 있어서, 상기 초산용매는 슈도쿠멘에 대하여 1:2 내지 12의 몰비인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 제2반응 후, 압력과 온도를 높이고, 추가 촉매의 투입을 중지하여 산화 반응을 완결시키는 것을 특징으로 하는 방법.

【도면】

【도 1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.